

研究简报 ·

新型交联壳聚糖树脂的制备及其对苯甲酸的吸附行为研究

袁彦超 陈炳稔* 王瑞香 石光 陈玉媚*

(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘要 以壳聚糖为原料, 甲醛为预交联剂, 环氧氯丙烷为交联剂, 通过反相悬浮交联法制备出新型壳聚糖树脂, 并用红外光谱和扫描电镜对其结构进行表征. 测定了不同温度下新制备树脂自水中吸附苯甲酸的等温线, 计算了吸附过程的热力学参数. 并用 Freundlich 方程对实验数据进行拟合, 发现该方程适用于所研究的吸附体系. 体系的热力学与吸附机理密切相关, 当苯甲酸浓度较低时, 吸附为放热过程, 体系熵减少, 降温有利于吸附; 当苯甲酸浓度较高时, 吸附为吸热过程, 体系熵增加, 升温有利于吸附.

关键词 交联壳聚糖, 制备, 苯甲酸, 吸附机理

Studies on Preparation of the Novel Crosslinked Chitosan Resin and Adsorption of Benzoic Acid

YUAN, Yan-Chao CHEN, Bing-Ren* WANG, Rui-Xiang SHI, Guang CHEN, Yu-Mei

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract With chitosan as the raw material, a novel resin was prepared through inverse suspension crosslinking by formaldehyde and epichlorohydrin. The structure of the resin was characterized by Fourier transform IR and Scanning Electron Micrograph. The adsorption isotherms of benzoic acid from water onto the novel resin were determined at different temperatures, and the thermodynamic parameters in adsorption process were calculated. The experimental results were fitted with Freundlich equations well. The thermodynamics of the systems was related closely to the adsorption mechanisms. When the concentration of benzoic acid was relatively low, the adsorption was an exothermal process with the system entropy decreasing, and the decrease of temperature did benefit the process. When the concentration of benzoic acid was relatively high, the adsorption was an endothermal process with the system entropy increasing, and the increase of temperature did benefit the process.

Key words crosslinked chitosan, preparation, benzoic acid, adsorption mechanism

壳聚糖是一种性能优良的天然高分子材料, 对过渡金属离子、酸、有机染料等具有良好的吸附性能^[1]. 但该材料在酸性介质中不稳定, 大大地限制了其应用范围. 为此, Katsutoshi^[2]、曲荣君^[3]等用 Cu^{2+} 作“模板剂”制备出具有较高吸附能力的片状树脂, 但片状树脂在传质分离过程中速率慢、效率低、分离效果不好. 刘秀芝等^[4]用环氧氯丙烷与壳聚糖进行交联, 试图改善树脂的性能, 但制备过程比较繁琐. 本文利用反相悬浮交联法, 以甲醛为预交联剂, 环氧氯丙烷为交联剂, 制备出成球性能优良, 并具有较强吸附性能的交联壳聚糖树脂.

苯甲酸是一种重要的有机化工原料, 广泛应用于增塑剂、防锈剂等有机化工产品的合成. 文献曾报道过用硅胶、活性炭^[5,6]吸附苯甲酸, 并对其吸附机理做了有益的探讨. 本文尝试采用新制备的交联壳聚糖树脂吸附苯甲酸, 对其静态吸附行为及其热力学性质进行研究, 发现吸附等温线与 Bartell 等研究的炭自水中吸附正丁醇^[7]和硅胶自脂肪醇中吸附水^[8]的情况相类似, 即吸附质浓度低时, 温度越高吸附量越少; 吸附质浓度高时, 温度越高吸附量越多. Bartell 等认为这种现象是由于温度升高引起吸附质溶解度降低所致. 但苯甲酸在水溶液中的溶解度随温度升高而增大, 其吸附机理

* E-mail: chenbr@sclu.edu.cn

Received May 27, 2003; revised September 8, 2003; accepted December 25, 2003.

显然与前者不同. 本文对其吸附机理进行了分析和讨论, 为该树脂在有机羧酸分离提纯中的应用进行理论探索.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer1730 傅立叶变换红外光谱仪; 中国科学院科学仪器厂 Kyky1000-1000B 扫描电子显微镜; 天美 UV-vis 紫外可见分光光度计; 江苏国华仪器厂 SHA-B 水浴恒温振荡器; 浙江上虞筛网厂检验筛; 壳聚糖自制^[9]; 液体石蜡: 化学纯, 广东汕头西陇化工厂; 环氧氯丙烷: 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 甲醛: 分析纯, 广州化学试剂厂; 苯甲酸: 分析纯, 广州化学试剂厂; 其它试剂皆为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 交联壳聚糖树脂的制备

将一定量的壳聚糖溶解在 800 mL 质量分数为 2% 的乙酸溶液中, 置于装有搅拌器及温度计的 2000 mL 三口烧瓶中, 加入 800 mL 液体石蜡, 启动搅拌器, 常温下搅拌 10 min 后, 升温到 40 ℃, 滴加适量的 span80 溶液, 乳化 10 min. 滴加一定量的甲醛溶液, 然后升温到 60 ℃, 反应 1 h. 调节体系 pH 值为 10, 再加入适量环氧氯丙烷溶液(或不加, 且不用盐酸处理, 其它条件不变, 得产物甲醛交联壳聚糖), 升温到 70 ℃, 以恒压滴液漏斗缓慢滴加质量分数为 5% 的氢氧化钠水溶液, 使体系 pH 值始终保持在 10 左右, 反应 2 h. 过滤, 水洗, 用石油醚于索式提取器中抽提除去残留有机物. 最后在 70 ℃ 下将树脂用 1 mol/L 盐酸溶液处理 9 h, 水洗, 碱洗, 水洗至中性, 真空干燥至恒重, 过筛后备用(AECTS). 碱量法测定氨基含量为 5.024 mmol/g.

1.2.2 仪器测定

以 KBr 压片法, 用红外光谱仪分别对未交联壳聚糖、甲醛交联壳聚糖、甲醛-环氧氯丙烷交联壳聚糖及其被盐酸处理后的交联壳聚糖树脂进行测定和比较; 用扫描电子显微镜表征树脂的整体、表面和剖面形态.

1.2.3 吸附等温线的测定

准确称量 30~40 目的交联壳聚糖树脂 0.2 g 于 250 mL 具塞锥形瓶中, 然后加入 100 mL 浓度分别为 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 mmol/L 的苯甲酸溶液, 分别于 25, 35, 45 ℃ 下, 在恒温振荡器中以 100 r/min 恒速振荡 12 h(实验表明吸附已基本达到平衡状态). 取适量平衡后的溶液稀释后用紫外可见分光光度计在 235 nm 处测吸光度(工作曲线为 $A = 7.501c - 0.04341$, $R^2 = 0.9991$), 计算其浓度 c_e , 根据下式计算平衡吸附量.

$$q_e = (c_0 - c_e) V / m$$

式中: q_e 为平衡吸附量 (mmol/g); c_0 和 c_e 分别为原溶液和平衡溶液浓度 (mmol/L); V 为溶液体积 (L), m 为树脂质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 树脂性能表征

壳聚糖的红外光谱(图 1A)中, 1595 和 3289 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于氨基的变形振动和伸缩振动; 1261 和 3500 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于羟基的变形振动和伸缩振动^[1]; 2920 和 2880 cm^{-1} 处分别是残糖基上的甲基或亚甲基伸缩振动吸收峰, 1462 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基变形振动吸收峰; 1662 cm^{-1} 处为乙酰氨基中羰基伸缩振动吸收峰; 1034 和 1073 cm^{-1} 处分别为 C_6 上的一级羟基和 C_2 上的二级羟基的 C—O 键伸缩振动吸收峰^[10].

壳聚糖与甲醛反应后(图 1B), 氨基伸缩振动吸收峰位置几乎没有变化, 但吸收峰变窄, 强度明显减弱, 氨基变形振动吸收峰位置从 1595 cm^{-1} 低移到 1589 cm^{-1} 处, 吸收峰强度也明显减弱, 说明氨基参与了反应. 2925, 2855 和 1461 cm^{-1} 处吸收峰显著增强, 说明产物中有较多的亚甲基生成, 尤其是 2925 cm^{-1} 处吸收峰变化更为明显. 另外, 在 1657 cm^{-1} 处吸收峰变宽, 强度有所增加, 说明产物中有 Schiff 碱生成. 综合分析可知, 甲醛与壳聚糖分子上的氨基发生了分子内或分子间的交联反应, 同时, 又与一部分氨基反应生成 Schiff 碱, 从而起到保护氨基的作用.

树脂进一步与环氧氯丙烷反应后(图 1C), 3500 cm^{-1} 处羟基伸缩振动吸收峰基本消失, 1261 cm^{-1} 处羟基的变形振动吸收峰也明显减弱, 此外, 1100 cm^{-1} 处 C—O—C 吸收峰强度明显增加, 说明羟基参与了交联反应. 1589 cm^{-1} 处的伯氨基吸收峰减弱, 而 1553 cm^{-1} 处仲氨基的变形振动吸收峰强度有所增加, 说明部分氨基也参与了交联反应.

树脂经盐酸溶液处理后(图 1D), 氨基的伸缩振动吸收峰明显增强, 变形振动吸收峰强度增加, 且向高波数移动, 而 1657 cm^{-1} 处 Schiff 碱的吸收峰被氨基的吸收峰掩盖, 说明树脂经盐酸溶液处理可以除去大部分的 Schiff 碱.

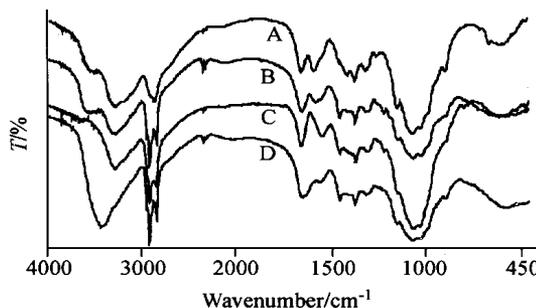


图1 壳聚糖(A)、甲醛交联壳聚糖(B)、未经 HG 处理的 AECTS (C)和 AECTS 的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of chitosan (A), chitosan crosslinked by formaldehyde (B), AECTS without treating by HG, and AECTS (D)

从图中还发现, 661 cm^{-1} 处壳聚糖的结晶敏感吸收峰在交联反应后几乎消失, 说明交联后, 壳聚糖的结晶状态发生

了变化,与文献[10]结果一致.

用扫描电镜观察树脂的整体、表面和剖面结构(图2),可以看出树脂成比较规则的球体形态,表面相对光滑,其内部除存在少量气孔外,基本上为微孔型凝胶结构,不同于一般的大孔树脂.另外通过对树脂粒度进行分析可知,树脂粒径集中分布在0.45~0.90 mm之间.

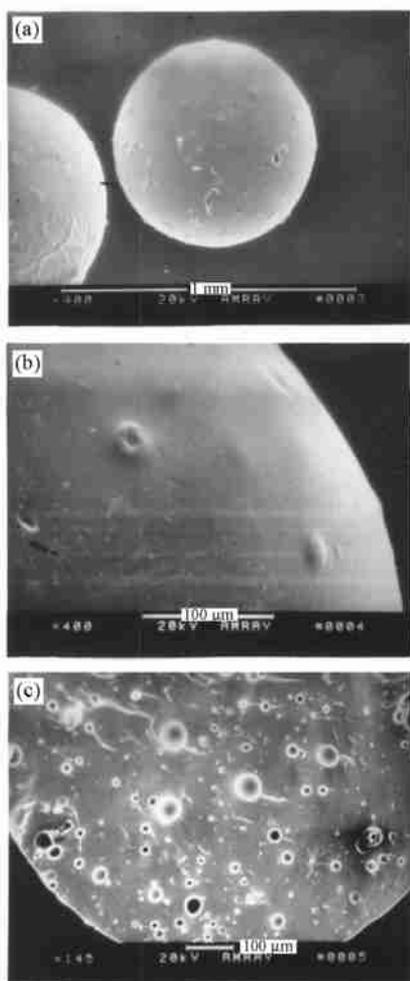


图2 AECTS的整体(a)、表面(b)和剖面(c)扫描电镜图

Figure 2 SEM photographs of AECTS appearance (a), surface (b) and cross section (c)

2.2 静态吸附等温线

交联壳聚糖树脂对苯甲酸的静态吸附等温线采用经典的Freundlich方程 $\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln c_e$ (K_f , n 均为常数)对实验数据进行拟合分析(图3,图4).

表1列出各种条件下用最小二乘法进行线性拟合得到的 K_f , n 和相关系数 R^2 .用 Freundlich 方程进行拟合相关系数均大于0.9900,表明其适用于所研究的吸附体系.由表1中的 K_f 值可以看出, K_f 随温度升高而逐渐减小,根据 Freundlich 理论,常数 K_f 表示吸附能力的相对大小,这说明升高温度不利于吸附.但这却与实验结果不符:当苯甲酸的起始浓度 c_0 在 2.5~7.5 mmol/L 范围内,平衡吸附量 q_e 确

实随温度升高而逐渐减小,即降温有利于吸附;但当 c_0 在 10~17.5 mmol/L 范围内,平衡吸附量 q_e 却随温度升高而增大,即升温有利于吸附.所以仅仅用 K_f 不能在所研究的范围内显示吸附能力的相对大小.文献[11]根据 n 值的变化情况,推测 K_f 不可能准确显示吸附能力的相对大小是有一定道理的.此外,树脂对苯甲酸的吸附量普遍大于类似条件下其它吸附剂的吸附量^[5,6].

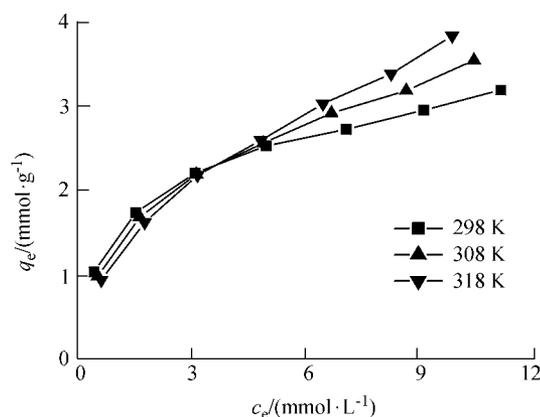


图3 AECTS对苯甲酸的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherm of benzoic acid on AECTS

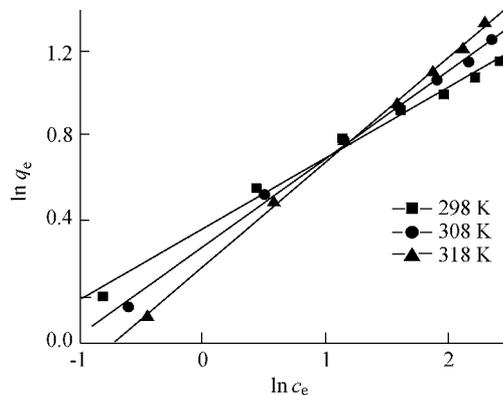


图4 不同温度下的 Freundlich 图

Figure 4 Freundlich plots at different temperatures

表1 Freundlich 方程对苯甲酸在 AECTS 上吸附等温线的拟合结果

Temperature/ K	Fitting equation	K_f	n	R^2
298	$\ln q_e = 0.3407 \ln c_e + 0.3521$	1.422	2.935	0.9903
308	$\ln q_e = 0.4236 \ln c_e + 0.2654$	1.304	2.361	0.9965
318	$\ln q_e = 0.5038 \ln c_e + 0.1693$	1.185	1.985	0.9986

2.3 交联壳聚糖树脂吸附苯甲酸的热力学性质

2.3.1 吸附焓变 H

根据 Clausius-Clapeyron 方程^[12]:

$$\ln c_e = H/RT + K$$

[式中: R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度, c_e 为吸附量 q_e 时对应的平衡浓度(为 Freundlich 方程的计算值), H 为等量吸附焓, K 为吸附平衡常数], 以 $\ln c_e$ 对 $1/T$ 作图, 并进行线性拟合得到图 5, 线性关系较好. 根据直线的斜率 (H/R) 可以算出对应于不同吸附水平的吸附焓变

H , 见表 2. 由表可见, q_e 取值在 $1.25 \sim 3.00 \text{ mmol/g}$ 范围内, 随 q_e 不断增加 H 依次增大. 其中, 当 q_e 在 $1.25 \sim 2.00 \text{ mmol/g}$ 范围内(对应于较低浓度区) H 均为负值, 表明吸附为放热过程, 降温有利于吸附; 当 q_e 在 $2.25 \sim 3.00 \text{ mmol/g}$ 范围内(对应于较高浓度区) H 均为正值, 表明吸附为吸热过程, 升温有利于吸附. 我们认为吸附焓变主要决定于溶质吸附热与溶剂脱附热之间的竞争. 当苯甲酸浓度较低时, 树脂上的吸附位点相对较多, 苯甲酸分子以氢键等形式吸附到活性较高的位点上, 整个分子可能处于平躺状态^[13]. 形成的价键越强越多, 放出的热量也越多. 随着苯甲酸浓度的增加, 更多的苯甲酸分子被吸附到树脂上, 吸附位点相对减少, 强度相对减弱, 树脂表面相越发拥挤. 由于空间位阻作用, 苯甲酸分子被吸附时更加依赖较强的分子间作用力, 分子取向可能由平躺逐渐转向垂直^[14]. 相应地热效应的增加趋势逐渐减弱. 根据溶质-溶剂计量置换^[15], 吸附 1 mol 苯甲酸分子将伴随 $5 \sim 7 \text{ mol}$ 水分子的脱附^[5], 故溶剂水的脱附热增加趋势变化不大. 当苯甲酸浓度较低时, 放热效应大于吸热效应, H 为负, 吸附为放热过程; 当苯甲酸浓度较高时, 放热效应小于吸热效应, H 为正, 吸附为吸热过程.

2.3.2 吸附自由能变 G

根据 Garcta-delgado 等^[12]提出的计算 G 的方程:

$$G = - RT \int_0^x q dx / x$$

(式中: x 表示平衡溶液中吸附质的摩尔分数, q 表示吸附等温方程), 代入适用于本研究体系的 Freundlich 方程, 得到 G

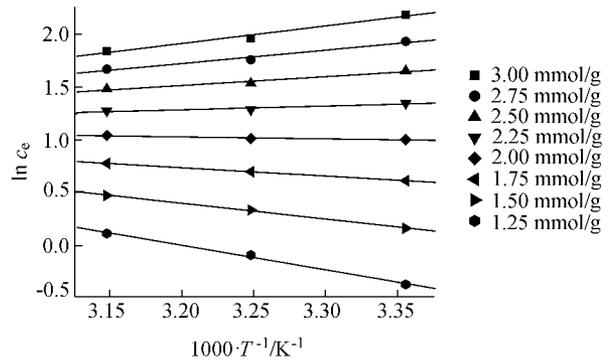


图 5 确定 AECTS 吸附苯甲酸的焓变图

Figure 5 Determination of enthalpy of adsorption of Benzoic acid on AECTS

$= - nRT$. 结果见表 2. 吸附自由能是吸附驱动力和吸附优惠性的体现. 由表中数据可见: G 均为负值, 说明吸附过程均为自发不可逆过程; 随温度升高 G 绝对值逐渐减小, 表明温度越高吸附过程自发趋势越小, 但变化比较小, 表明吸附过程在较低的吸附量下熵具有补偿作用; 在吸附反应中, 焓因素和熵因素对 G 所起的作用相反, 存在明显的互补现象, 这种补偿关系的微观本质与分子间作用力和分子运动自由度有关.

2.3.3 吸附熵变 S

根据 Gibbs-Helmholtz 方程^[12]:

$$S = (H - G) / T$$

计算得到对应于不同实验温度和吸附量 q_e 的熵变 S 值也在表 2 中列出. 由表可见, 同一温度下 S 随吸附量 q_e 不断增加而相应增大. 当 q_e 为 1.25 和 1.50 mmol/g 时 S 均为负值, 且随温度升高熵值减小程度加大; 当 q_e 在 $2.00 \sim 3.00 \text{ mmol/g}$ 范围内 S 均为正值, 且随温度升高熵值增加程度减小.

表 2 298 ~ 318 K 内不同吸附水平下 AECTS 吸附苯甲酸的热力学性质

Table 2 Thermodynamic properties of the systems tested

$q_e /$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
		298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
1.25	-19.42	-7.272	-6.043	-5.243	-40.77	-43.45	-44.63
1.50	-12.49	-7.272	-6.043	-5.243	-17.50	-20.93	-22.80
1.75	-6.616	-7.272	-6.043	-5.243	2.200	-1.862	-4.323
2.00	-1.539	-7.272	-6.043	-5.243	19.24	14.63	11.66
2.25	2.942	-7.272	-6.043	-5.243	34.27	29.18	25.76
2.50	6.954	-7.272	-6.043	-5.243	47.74	42.21	38.39
2.75	10.58	-7.272	-6.043	-5.243	59.90	53.98	49.80
3.00	13.89	-7.272	-6.043	-5.243	71.01	64.73	60.22

影响吸附过程熵变的因素主要有溶质吸附、溶剂脱附、溶质部分电离、溶质分子在树脂表面存在不同的取向状态以及与树脂上的各种氨基、乙酰氨基、羟基等基团之间存在强度不同的作用力等^[6]。当苯甲酸浓度较低时,吸附过程熵变 S 为负,显然对吸附不利^[5],故吸附驱动力主要是焓变;当苯甲酸浓度较高时,熵变 S 为正,有利于吸附,故焓变和熵变可能都是主要吸附驱动力。

References

- 1 Jiang, T.-D. *Chitosan*, Chemical Industry Press, Beijing, **2001**, pp. 1~195 (in Chinese).
(蒋挺大,壳聚糖,化学工业出版社, **2001**, pp. 1~195.)
- 2 Katsutoshi, I.; Yoshinai, B.; Kazuharu, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2915.
- 3 Qu, R.-J.; Wang, C.-H.; Liu, Q.-J.; Xiang, Q. *Polym. Sci. Eng.* **1998**, *14*(5), 42 (in Chinese).
(曲荣君,王春华,孙慧勇,刘庆俭,向前,高分子材料科学与工程, **1998**, *14*(5), 42.)
- 4 Liu, X.-Z.; Xiao, L.; Du, Y.-M. *Ion Exch. Adsorpt.* **2002**, *189*(5), 399 (in Chinese).
(刘秀芝,肖玲,杜予民,离子交换与吸附, **2002**, *189*(5), 399.)
- 5 Zhao, Z.-G.; Zhao, Z.-J.; Gu, X.-R. *Acta Chim. Sinica* **1985**, *43*, 813 (in Chinese).
(赵振国,赵子建,顾惕人,化学学报, **1985**, *43*, 813.)
- 6 Zhao, Z.-G.; Fan, A.-X. *Acta Chim. Sinica* **1994**, *52*, 427 (in Chinese).
(赵振国,樊艾星,化学学报, **1994**, *52*, 427.)
- 7 Bartell, F. E.; Thomas, T. L.; Fu, Y. J. *Phys. Chem.* **1951**, *55*, 1456.
- 8 Bartell, F. E.; Donahue, D. L. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 665.
- 9 Chen, B.-R. *Chem. J. Chin. Univ.* **1992**, *13*(7), 1008 (in Chinese).
(陈炳稔,高等学校化学学报, **1992**, *13*(7), 1008.)
- 10 Zheng, H.; Du, Y.-M.; Yu, J.-H.; Xiao, L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*(5), 809 (in Chinese).
(郑化,杜予民,余家会,肖玲,高等学校化学学报, **2000**, *21*(5), 809.)
- 11 Carmo, A. M.; Lakhwinder, S. H.; Thompson, M. L. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 4363.
- 12 Garcia-Delgado, R. A.; Cotoruelo, L. M.; Rodriguez, J. J. *Sep. Sci. Technol.* **1992**, *27*(7), 975.
- 13 Fan, S.-L.; Sun, S.-J. *Acta Chim. Sinica* **1995**, *53*, 526 (in Chinese).
(范顺利,孙寿家,化学学报, **1995**, *53*, 526.)
- 14 Gile, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. J. *Chem. Soc.* **1960**, 3973.
- 15 Geng, X.-D.; Wang, Y.; Yu, Q.-M. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*(11), 1847 (in Chinese).
(耿信笃,王彦,虞启明,化学学报, **2001**, *59*(11), 1847.)

(A0305274 LI, L. T.; LING, J.)